

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-141071

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 昭和62年(1987)6月24日
C 09 B 62/513		8217-4H	
D 06 P 1/38		8217-4H	
		8217-4H	
// C 07 D 251/50		6664-4C	
251/52		6664-4C	
251/70		6664-4C	審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑬発明の名称 ビスアゾ化合物及びそれを用いる繊維材料の染色方法

⑭特 願 昭60-281553

⑮出 願 昭60(1985)12月13日

⑯発 明 者 尾 村 隆 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑰発 明 者 原 田 尚 樹 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑱出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲代 理 人 弁理士 諸石 光潔 外1名

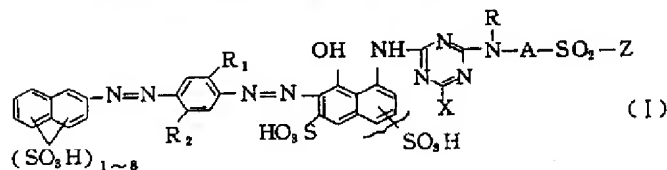
明 細 書

1. 発明の名称

ビスアゾ化合物及びそれを用いる繊維材料の
染色方法

2. 特許請求の範囲

1. 遊離酸の形で下記一般式(I)

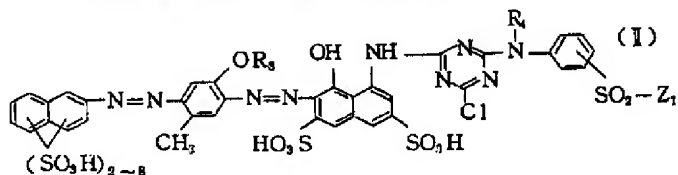


(式中、 R_1 は低級アルキル又は低級アルコキシ、 R_2 は水素原子、低級アルキル、低級アルコキシ又は NHCOR_3 (R_3 はアミノ、メチル、エチル、フェニル、サクシニルもしくはマレイニルを被わす。)、 R は置換されていてもよい低級アルキル、 Z はビニル又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ (L はアルカリの作用で脱離する基)、 A は置換されていてもよいフェニレン又はナフチレン、 X は塩素原子、弗

素原子、脂肪族又は芳香族のアミノ残基、メトキシ又はフェノキシを表わす。)

で示されるビスアゾ化合物。

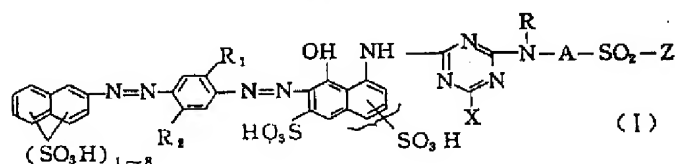
2. 遊離酸の形で下記一般式(I)



(式中、 R_3 、 R_4 は互いに独立にメチル又はエチル、 Z_1 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わす。)

で示される特許請求の範囲第1項に記載のビスアゾ化合物。

3. 遊離酸の形で下記一般式(I)



(式中、 R_1 は低級アルキル又は低級アルコキシ、 R_2 は水素原子、低級アルキル、低級アルコキシ又は NHCOR_3 (R_3 はアミノ、メチル、エチル、フェニル、サクシニルもしくはマレイニルを表わす。)、 R は置換されていてもよい低級アルキル、 Z はビニル又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ (L はアルカリの作用で脱離する基)、 A は置換されていてもよいフェニレン又はナフチレン、 X は塩素原子、弗素原子、脂肪族又は芳香族のアミノ残基、メトキシ又はフェノキシを表わす。)

で示されるビスアゾ化合物を用いることを特徴とする繊維材料の染色方法。

8. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はビスアゾ化合物及びそれを用いて繊維材料を染色する方法に関する。

従来の技術

特公昭39-18184号公報には反応基としてビニルスルホン型とモノクロロトリアジン型と

よい低級アルキル、 Z はビニル又は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ (L はアルカリの作用で脱離する基)、 A は置換されていてもよいフェニレン又はナフチレン、 X は塩素原子、弗素原子、脂肪族又は芳香族のアミノ残基、メトキシ又はフェノキシを表わす。)で示されるビスアゾ化合物及びそれを用いる繊維材料の染色方法を提供するのである。

前記一般式(I)において、 R_1 又は R_2 で表わされる低級アルキルとは炭素数1~4個のアルキルであり、中でもメチル、エチルが好ましく、他方、低級アルコキシとは同様に炭素数1~4個のアルコキシであり、中でもメトキシ、エトキシが好ましい。

R で表わされる低級アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが挙げられ、その置換基としては、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、カルバモイル、シアノ、メトキシカルボニルなどが挙げられる。これらの内、 R としては、メチル、エチル、カルバモイルエチル、ヒドロキシエチル、 n -又は iso -プロピルが好ましい。

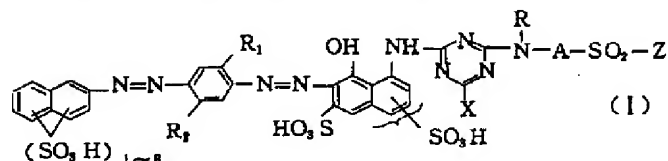
を有する反応染料が開示されている。

発明が解決しようとする問題点

従来のビスアゾ反応染料は、染色性能面たとえば染色速度、均染性、染色の再現性等において、あるいは堅牢度において不充分であり、本発明者らは鋭意検討した結果、新規なビスアゾ化合物が上記の諸問題点を解決し得ることを慧い出し、本発明を完成するに至った。

問題点を解決するための手段

本発明は、遊離酸の形で下記一般式(I)

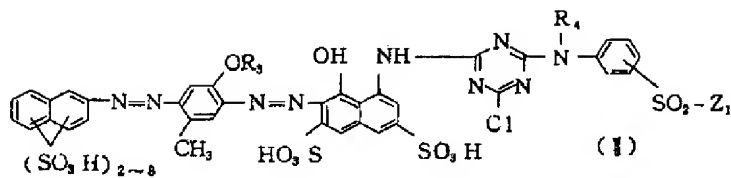


(式中、 R_1 は低級アルキル又は低級アルコキシ、 R_2 は水素原子、低級アルキル、低級アルコキシ又は NHCOR_3 (R_3 はアミノ、メチル、エチル、フェニル、サクシニルもしくはマレイニルを表わす。)、 R は置換されていても

A で表わされるフェニレン又はナフチレンの置換基としては、 $C_1 \sim C_4$ アルキル(好ましくはメチル、エチル)、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ(好ましくはメトキシ、エトキシ)、ハロゲン原子(好ましくは塩素、臭素)、ニトロ基、スルホン酸基、カルボン酸基などが挙げられる。

また一般式(I)において、 Z が $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{L}$ の場合、アルカリの作用で脱離する基 L としては、ハロゲン原子、例えば塩素及び臭素、有機カルボン酸及びスルホン酸のエステル基、例えばアセチルオキシ残基のような低級アルカノイルオキシ残基、ベンゾイルオキシ残基又はベンゼンスルホニルオキシ残基、及び遊離酸の形で式 $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 、 $-\text{SSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ で表わされる基が例示されるが、好ましい Z として、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 及び $-\text{CH}=\text{CH}_2$ が挙げられる。

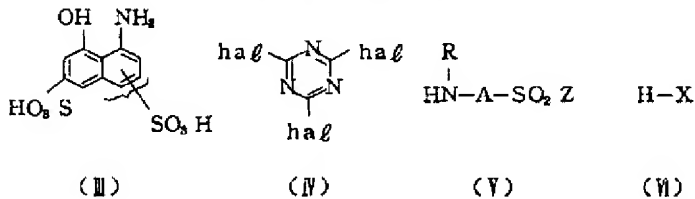
前記一般式(I)で示されるビスアゾ化合物の内、特に好ましい化合物は、遊離酸の形で下記一般式(II)



〔式中、 R_3 、 R_4 は互いに独立にメチル又はエチル、 Z_1 は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 又は $-\text{CH}=\text{CH}_2$ を表わす。〕である。

これらのビスアゾ化合物は、一般式(I)で示される化合物のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましく、特にリチウム、ナトリウム又はカリウムの塩が好ましい。

本発明化合物は下記一般式(II)~(V)



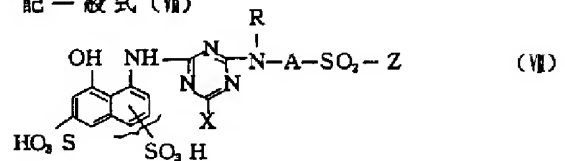
で示される化合物を常法でジアゾ化したジアゾニウム化合物をカップリングさせることによって得られる。

変法としては、式(VII)化合物のジアゾニウム化合物を、式(II)化合物と式(III)化合物の一次縮合生成物にカップリングさせ、式(V)化合物と二次的に縮合させるか、又は式(V)化合物と式(III)化合物を任意の順序で二次的、三次的に縮合させることによって得られる。

縮合反応においては、その順序は特に制限されるものではないが、反応収率及び得られたビスアゾ化合物の品質を考慮して、まず式(II)化合物と式(V)化合物、場合によっては式(III)化合物も含めた中で、式(III)化合物との反応性の低い化合物から順序縮合させるのが好ましい。その条件は、化合物の安定性と反応性に応じて適宜決定することができ、一次的縮合では比較的低いpH域と温度を選ぶことができ、二次的、三次的縮合に及ぶにつれ比較的高いpH域と温度を選ぶことができる。

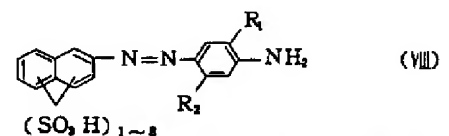
〔式中、 R 、 A 、 Z 及び X は前記の意味を有し、 hal は塩素原子又は弗素原子を意味する。〕

の内、 X が塩素原子又は弗素原子である時には、(II)~(V)を用いて、一方 X が脂肪族又は芳香族又は芳香族のアミノ残基、メトキシ又はフェノキシである時には、(II)~(V)を用いて、これらを水性媒体中、任意の順序で縮合させて得られる下記一般式(VI)



〔式中、 R 、 A 、 Z 及び X は前記の意味を有する。〕

で示される化合物に、下記一般式(VII)



〔式中、 R_1 および R_2 は前記の意味を有する。〕

本発明により製造したビスアゾ化合物は、場合によっては無機塩を除去し、必要に応じて安定剤もしくは染色性改良剤の添加を行い液状品とすることもでき、あるいはこの液状品又は反応溶液を蒸発、たとえば噴霧乾燥により粉体品をすることもでき、さらに公知の方法により電解質の添加による塩析分離を経て、液状品又は粉末品とすることもできる。

本発明化合物は、繊維反応性染料として利用でき、繊維材料、例えばヒドロキシ基又はカルボン酸アミド基含有材料を染色できる。

ヒドロキシ基含有材料は天然又は合成ヒドロキシ基含有材料、たとえばセルロース繊維材料又はその再生生成物及びポリビニルアルコールである。セルロース繊維材料は木綿、しかもその他の植物繊維、たとえばリネン、麻、ジュート及びラミー繊維が好ましい。再生セルロース繊維はたとえばビスコース・ステープル及びフイラメントビスコースである。

カルボンアミド基含有材料はたとえば合成及

び天然ポリアミド及びポリウレタン、特に繊維の形で、たとえば羊毛及びその他の動物毛、絹、皮革、ポリアミド-6, 6、ポリアミド-6、ポリアミド-11及びポリアミド-4である。

染色は繊維反応性染料の反応性基に応じた方法を適用できる。

例えば、セルローズ系繊維の場合、本発明染料と酸結合剤、例えば苛性ソーダ、炭酸ナトリウム、磷酸塩、珪酸塩又は炭酸水素ナトリウムを用いて染色を行う。染色方法は、繊維の性質、及び物理的形狀によって選択でき、たとえば吸尽法、捺染法又はコールドバッドパッチアップ法等を採用できる。

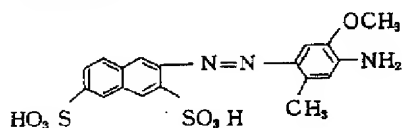
吸尽法の場合、炭酸ナトリウム、第三磷酸ナトリウム、苛性ソーダ等の酸結合剤の存在下に芒硝又は食塩を加えた染浴で比較的低い温度で行われる。捺染法の場合、例えばアルギン酸ナトリウム又は澱粉エーテルのような糊料又は乳化糊料及び炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、苛性ソーダ、第三磷酸ナトリウム、トリク

性、良好な耐光性、耐汗日光性、耐塩素性、耐汗性、耐過酸化洗濯性、更に良好な耐ホルマリン性を有する。さらに、染色温度、浴比、塩量、アルカリ量の変動による影響を受けにくく、安定した品質の染色物が得られる点、高い吸尽率と固着率、改良された水溶性とアルカリ添加後の改良された溶解度の点において特徴を有する。

次に本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。文中、部は重量部を示す。

実施例 1

遊離酸の形で下式

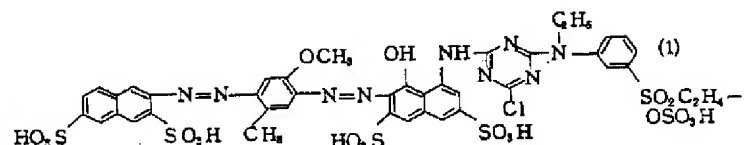


で示される化合物 22.6 部を常法によりジアゾ化し、これを、1-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-8, 6-ジスルホン酸 16.0 部と塩化シアヌル 9.8 部、次に 1-N-エチルアニリン-8-β-スルファートエチルス

ロール酢酸ナトリウム又は相当するカリウムもしくはアルカリ土類化合物のようなアルカリ性又はアルカリを放出する薬剤とともに、所望によっては、例えば尿素のような通常の捺染助剤又は分散剤の添加のもとに繊維上に施し、乾燥し、そして特に水蒸気の存在下で熱処理に付することにより染色できる。コールドバッドパッチアップ染色の場合、酸結合剤として苛性ソーダ単独、あるいは珪酸ソーダ、炭酸ナトリウム又は第三磷酸ナトリウムを併用し、場合によっては、芒硝又は食塩を加えて、所望によっては尿素などの溶解助剤あるいは浸透剤の添加のもとに常温付近で、繊維上にパッドし、ロールに巻き上げ、8 時間ないし一週間おいた後に水洗し、乾燥することにより染色できる。

本発明のビスアゾ化合物の特徴は繊維材料を染色又は捺染して優れた性能を発揮する点にある。中でもセルローズ系繊維に付する染色において好適であり、得られた染色物は極めて濃厚なネービー色で、優れたビルドアップ性と均染

ルホン 15.5 部を常法により順次縮合させて得た化合物とカップリングさせて、遊離酸の形で下式で示される化合物(1)を得た。

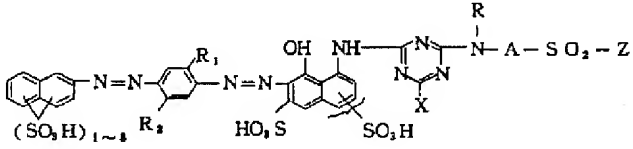
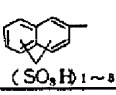
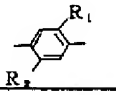
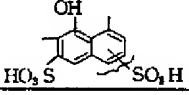
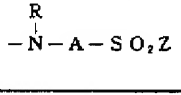
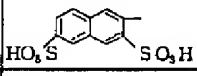
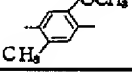
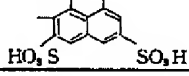
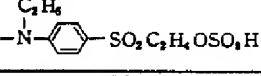
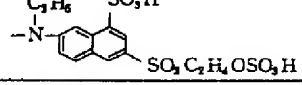
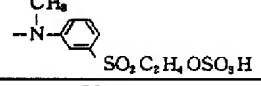
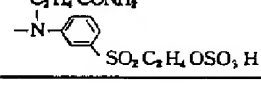


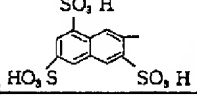
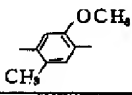
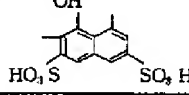
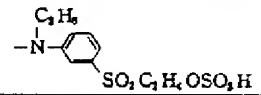
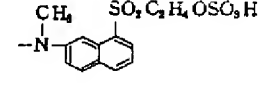
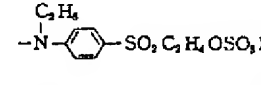
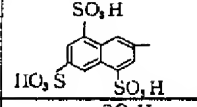
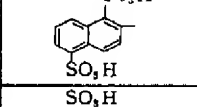
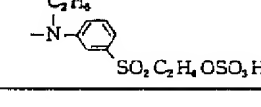
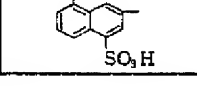
λ_{\max} 610nm (水溶液)

本化合物 0.8 部を水 200 部に溶解し、芒硝 10 部と木綿 10 部を加え、60℃に昇温し炭酸ソーダ 4 部を加え、1 時間染色する。水洗、ソーピング、水洗そして乾燥して、諸堅牢度に優れた、極めて濃厚なネービー色の染色物を得た。本化合物は、また染色の再現性にも優れ、中性及びアルカリ添加後の溶解度にも優れる。

実施例 2 ~ 28

実施例 1 において、化合物(1)の代りに、下記(2)~(28)の化合物を同様の方法で合成し、優れた堅牢度、染色性及び溶解度を有する染料を得た。

No.	 (I)					木綿上の色調
	 (SO ₃ H) _{1~3}	 R ₁ R ₂	 HO ₃ S SO ₃ H	X	 R -N-A-SO ₂ Z	
2	 HO ₃ S SO ₃ H	 OCH ₃ CH ₃	 HO ₃ S SO ₃ H	-Cl	 C ₂ H ₅ -N-C ₂ H ₅ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	ネービーブルー
3	"	"	"	"	 C ₇ H ₅ -N-C ₇ H ₅ -SO ₃ H-SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"
4	"	"	"	"	 CH ₃ -N-CH ₃ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"
5	"	"	"	"	 C ₂ H ₅ CONH ₂ -N-C ₂ H ₅ CONH ₂ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"

6	 SO ₃ H HO ₃ S SO ₃ H	 OCH ₃ CH ₃	 OH HO ₃ S SO ₃ H	-Cl	 C ₂ H ₅ -N-C ₂ H ₅ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	ネービーブルー
7	"	"	"	"	 CH ₃ -N-CH ₃ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"
8	"	"	"	"	 C ₂ H ₅ -N-C ₂ H ₅ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"
9	 SO ₃ H HO ₃ S SO ₃ H	"	"	"	"	"
10	 SO ₃ H SO ₃ H	"	"	"	 C ₂ H ₅ -N-C ₂ H ₅ -SO ₂ -C ₂ H ₄ -OSO ₃ H	"
11	 SO ₃ H SO ₃ H	"	"	"	"	"

12				-Cl		ネービーブルー
18		"	"	"	"	"
14				"	"	"
15	"			"	"	"
16			"	-NH-		"
17				-Cl		"

18				-NH-		ネービーブルー
19				-NH2		"
20				-NHC2H4SO3H		"
21		"	"	-F		"
22	"	"	"	-OCH3	"	"
23		"	"	-O-		"